



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets

⑪ Veröffentlichungsnummer:

0 225 287

A1

⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑬ Anmeldenummer: 86810528.9

⑮ Int. Cl.4: **C 09 B 67/46**

⑭ Anmeldetag: 19.11.86

D 06 L 3/12, B 01 F 3/12
//C09B67/22, C09B67/38

⑯ Priorität: 25.11.85 CH 5020/85

⑰ Anmelder: CIBA-GEIGY AG
Klybeckstrasse 141
CH-4002 Basel (CH)⑯ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
10.06.87 Patentblatt 87/24⑯ Erfinder: Burglin, Marc
Rue des Platanes 26
F-68390 Battenheim (FR)⑯ Benannte Vertragsstaaten:
CH DE FR GB IT LIPutzar, Roland, Dr.
In den Reben 69
CH-4114 Hofstetten (CH)

⑯ Lagerstabile Präparate von in Wasser unlöslichen bis schwerlöslichen Feststoffen.

⑯ Beschrieben werden lagerstabile wässrige Präparate von in Wasser unlöslichen bis schwerlöslichen Feststoffen die dadurch gekennzeichnet sind, dass sie neben einem Dispergator ein elektrolytempfindliches synthetisches Verdickungsmittel enthalten.

Derartige Präparate zeigen bei der Lagerung, auch über längere Zeiträume, keine Sedimentation und können durch Einröhren einer kleinen Menge Electrolyt (z.B. Salz) wieder verflüssigt werden und sind dann gebrauchsfertig.

EP 0 225 287 A1

0 225 287

Beschreibung

Lagerstabile Präparate von in Wasser unlöslichen bis schwerlöslichen Feststoffen

Die Erfindung betrifft lagerstabile Präparate von in Wasser unlöslichen bis schwerlöslichen Feststoffen sowie deren Verwendung, im Fall von Farbstoffen als Feststoffe zum Färben und Bedrucken von Leder, Holz, 5 Papier oder insbesondere Textilmaterialien, wobei diese Präparate vor der Verwendung durch Elektrolytzugabe zunächst verflüssigt werden und dann wie bekannte Flüssigpräparate gehandhabt werden können.

Flüssige Präparate, Lösungen oder Dispersionen, weisen gegenüber den Pulverformen eine Reihe von Vorteilen auf, z.B. keine Staubentwicklung, keine Benetzungprobleme durch Klumpenbildung, bei Farbstoffpräparaten z.B. keine fleckigen Färbungen durch ungenügend gelöste oder nicht genügend 10 feinverteilte Farbstoffteilchen und nicht zuletzt eine leichte Dosierbarkeit in automatischen Anlagen.

Die Haltbarkeit von Flüssigpräparaten ist jedoch bei der Lagerung über längere Zeiträume oft nur unbefriedigend, verglichen mit entsprechend formulierten Pulvern oder Granulaten. Zum Beispiel beobachtet man nicht selten bei Farbstoffen eine Änderung der Farbstärke im Vertikalprofil der Farbstoffbehälter bis hin 15 zur Bildung von Agglomeraten oder eines Sediments, das sich nur noch mit Mühe aufrühren lässt. Nicht hinreichend dispergierte Farbstoffpartikel ergeben jedoch nicht nur fleckige Färbungen, sondern führen beispielsweise bei deren Verwendung im Textildruck zu einem Verstopfen der Schablonen.

Um dieses Problem zu lösen, wurden in der Vergangenheit eine Vielzahl der unterschiedlichsten Formulierungen entwickelt. Danach hat man die Problemlösung bislang in einer Auswahl spezifischer Dispergiermittel oder Dispergiermittelgemische gesucht. Verwendet wurden in erster Linie anionische 20 Dispergiermittel, wie Naphthalinsulfonsäure-Formaldehydkondensate, Ligninsulfonate, Alkyl- bzw. Arylsulfonate oder kemsulfonierte aromatische Polyäther (DE-A-22 44 777). Auch nichtionische Dispergatoren vom Typ der Aethylenoxid-Propylenoxid-Copolymerisate oder die grosse Gruppe der Aethylenoxid/Propylenoxid-Addukte, sowie Mischungen anionischer und nichtionischer Dispergatoren wurden als Hilfsmittel zur Herstellung lagerstabiler Dispersionsfarbstoffformulierungen und Pigmentpräparaten herangezogen (siehe z.B. DE- 25 A-27 57 330, DE-B-25 02 839 oder GB-A-20 37 819).

Je nach Farbstoff z.B. werden jedoch nicht immer befriedigende Ergebnisse erzielt, bzw. es müssen bei besonders stark zum Sedimentieren neigenden Farbstoffen erst durch aufwendige Vorversuche die geeigneten Dispergiermittel ausgewählt werden.

Gefunden wurde nun, dass sich auf einfache Art und Weise lagerstabile flüssige Präparate von Feststoffen 30 herstellen lassen, wenn man der wässrigen Dispergatorhaltigen Feststoffdispersion einen elektrolytempfindlichen Verdicker zusetzt, der die Viskosität der Dispersion so stark erhöht, dass es praktisch zu keinen Sedimentationserscheinungen mehr kommt. Diese Präparate sind dann problemlos über mehrere Monate unverändert haltbar und werden vor der Verwendung lediglich mit einer geringen Menge Elektrolyt versetzt, wodurch die Wirkung des Verdickers nahezu vollständig aufgehoben wird. Als Elektrolyt kommen sowohl 35 organische, wie auch anorganische Salze in Betracht, beispielsweise Alkalimetallhalogenide oder -sulfate, wie Natriumchlorid oder Natriumsulfat; ferner die Alkalosalze anionischer Dispergiermittel oder Alkalosalze von Dispergiermittelsäuren im Gemisch mit anorganischen Salzen. Die verflüssigte Feststoffformulierung lässt sich leicht dosieren und kann auch in automatischen Dosiersystemen einwandfrei gehandhabt werden.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind somit lagerstabile wässrige Präparate von in Wasser 40 unlöslichen bis schwerlöslichen Feststoffen beliebiger Teilchengröße vorteilhaft <50 µm, die dadurch gekennzeichnet sind, dass sie neben einem Dispergator ein elektrolytempfindliches vorzugsweise synthetisches Verdickungsmittel enthalten.

Das Phänomen der Elektrolytempfindlichkeit synthetischer Verdicker ist bekannt. Im Hinblick darauf wurden 45 salzarme Präparate entwickelt, die mit derartigen Verdickern verträglich sind und sich auch zu entsprechenden Druckpasten verarbeiten lassen. Die im vorliegenden beschriebenen Präparate sind jedoch nicht mit Druckpasten zu verwechseln. Sie zeichnen sich vielmehr durch einen, verglichen mit üblichen Druckpasten, viel höheren Feststoffgehalt aus und stellen konzentrierte Formulierungen (Handelsformen) dar, die vor der Applikation verflüssigt werden und dann beispielsweise zum Ansetzen von Färbebadern, Klotzflotten oder auch Druckpasten dienen.

50 Die Viskosität der erfindungsgemäßen Präparate liegt zweckmässigerweise im Bereich von 200 bis $1 \cdot 10^6$ mPa.s vor allem $1 \cdot 10^3$ bis $1 \cdot 10^6$ mPa.s und beträgt insbesondere 500 bis $1 \cdot 10^4$ mPa.s und vorzugsweise $1 \cdot 10^3$ bis $1 \cdot 10^4$ mPa.s.

Als elektrolytempfindliche synthetische Verdicker sind in erster Linie die folgenden Polymere geeignet:

- Polyacrylsäuren/Polyacrylate mit einem Molgewicht von $1 \cdot 10^5$ bis $1 \cdot 10^7$;
- Polyacrylamide oder Polymethacrylamide oder Homo- bzw. Copolymerisate aus Acrylamid und Methacrylamid oder Acrylsäure mit einem Molgewicht von $1 \cdot 10^5$ bis $1 \cdot 10^7$
- Copolymerisate aus Maleinsäureanhydrid und Aethylen mit einem Molgewicht von $1 \cdot 10^3$ bis $1 \cdot 10^7$ vorzugsweise werden verwendet:
- Polyacrylsäuren/Polyacrylate mit einem Molgewicht von $5 \cdot 10^5$ bis $6 \cdot 10^6$;
- Polyacrylamide oder Polymethacrylamide oder Homo- bzw. Copolymerisate aus Acrylamid und Methacrylamid oder Acrylsäure mit einem Molgewicht von $1 \cdot 10^6$ bis $4 \cdot 10^6$
- Copolymerisate aus Maleinsäureanhydrid und Aethylen mit einem Molgewicht von $8 \cdot 10^3$ bis $1 \cdot 10^6$

Die Polymere können mehr oder weniger vernetzt sein. Auch Mischungen der genannten Verdicker können

0 225 287

verwendet werden. Bei den Polymeren handelt es sich um dem Fachmann bekannte Handelsprodukte.

Als Verdickungsmittel besonders bewährt haben sich die polymeren Acrylsäuren mit einem Molgewicht von $7 \cdot 10^5$ bis $2 \cdot 10^6$. Diese ergeben bereits in geringer Konzentration ein dickflüssiges Präparat mit der gewünschten Viskosität. Natürlich können die hier beschriebenen lagerstabilen Präparate nicht nur die im einzelnen genannten Verdicker, sondern grundsätzlich jedes beliebige Verdickungsmittel enthalten, dessen viskositätsverhörende Wirkung durch Elektrolyte aufgehoben werden kann. 5

Eingesetzt wird der Verdicker allgemein in einer Menge von 0,001 bis 10 Gew.-% vorzugsweise 0,01 bis 10 Gew.-%, insbesondere 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Präparat. Geringere Mengen, als 0,001 Gew.-% Verdicker ergeben, je nach Feststoff, z.T. nicht hinreichend verdickte Präparate, während Mengen über 10 Gew.-% im allgemeinen zu keiner weiteren Stabilitätsverbesserung führen. 10

Als in Wasser unlösliche bis schwerlösliche Feststoffe kommen beispielsweise Farbstoffe, UV-Absorber, Textil- und Papierhilfsmittel, Schädlingsbekämpfungsmittel, Photochemikalien, Lederchemikalien, Kunststoffe sowie Kunststoffadditive in reiner oder auch verschrotteter Form in Betracht. Es handelt sich bei den Farbstoffen vor allem um Dispersionsfarbstoffe und Küpenfarbstoffe der verschiedenen Klassen. Bei den Dispersionsfarbstoffen beispielsweise um Nitrofarbstoffe, Aminoketonfarbstoffe, Ketonimfarbstoffe, Methinfarbstoffe, Nitrodiphenylaminfarbstoffe, Chinolinfarbstoffe, Aminonaphthochinonfarbstoffe, Cumarinfarbstoffe und insbesondere um Anthrachinonfarbstoffe und Azofarbstoffe, wie Monoazo- und Disazofarbstoffe. 15

Als Küpenfarbstoffe finden beispielsweise indigoide Farbstoffe, anthrachinoider Farbstoffe, wie z.B. Indanthren, sowie Schwefelfarbstoffe und Leukoküpenfarbstoffester Verwendung. 20

Unter Feststoffen sollen auch optische Aufheller verstanden werden. Es kommen z.B. in Wasser unlösliche bis schwerlösliche Aufheller der folgenden Verbindungsklassen in Frage: Stilbene, Cumarine, Benzocumarine, Pyrene, Pyrazine, Pyrazoline, Oxazine, Mono- oder Dibenzoxazolyl- oder -imidazolylverbindungen, Aryltriazol- und v-Triazol-Derivate sowie Naphthalsäureimide. 25

Ferner bezeichnet der Begriff wasserunlösliche Feststoffe im vorliegenden u.a. auch die grosse Gruppe der organischen und anorganischen Pigmente, wie z.B. die Azopigmente, Phthalocyaninpigmente, Isoindolin- oder Dioxazinpigmente oder auch höhermolekulare Azo-Kondensationspigmente. Bei den anorganischen Pigmenten handelt es sich beispielsweise um Weisspigmente, Eisenoxid-Chromatpigmente. 30

Neben dem Feststoff und dem Verdickungsmittel enthalten die Präparate einen Dispergator. In Frage kommen hier nichtionische, amphotere, anionische und kationische Dispergatoren, insbesondere aber nichtionische Dispergatoren wie z.B. Aethylenoxid-Addukte aus der Klasse der Umsetzungsprodukte von Aethylenoxid mit 35

- a) gesättigten und/oder ungesättigten Fettalkoholen mit 6 bis 20 C-Atomen; oder
- b) Alkylphenolen mit 4 bis 12 C-Atomen im Alkylrest; oder
- c) gesättigten und/oder ungesättigten Fettaminen mit 14 bis 20 C-Atomen;
- oder
- d) gesättigten und/oder ungesättigten Fettsäuren mit 14 bis 20 C-Atomen.

Als Aethylenoxid-Addukte sind im einzelnen genannt:

- a) Umsetzungsprodukte von gesättigten und/oder ungesättigten Fettalkoholen mit 6 bis 20 C-Atomen, mit 5 bis 30 Mol Aethylenoxid;
- b) Umsetzungsprodukte von Alkylphenolen mit 4 bis 12 C-Atomen mit 5 bis 20 Mol, vorzugsweise 8 bis 15 Mol Aethylenoxid;
- c) Umsetzungsprodukte von gesättigten und/oder ungesättigten Fettaminen mit 14 bis 20 C-Atomen mit 5 bis 20 Mol Aethylenoxid;
- d) Umsetzungsprodukte von gesättigten und/oder ungesättigten Fettsäuren mit 14 bis 20 C-Atomen mit 5 bis 20 Mol Aethylenoxid.

Auch Gemische der Aethylenoxid-Addukte nach a), b), c) und d) untereinander sind verwendbar. Diese Gemische erhält man durch Mischen einzelner Umsetzungsprodukte oder direkt durch Aethoxylierung eines Gemisches der den Addukten zugrunde liegenden Verbindungen. 45

Anstelle der reinen Aethoxylate können auch Alkoxylate verwendet werden, die man durch Umsetzung der unter a) bis d) genannten Verbindungen mit Aethylenoxid und Propylenoxid erhält. 50

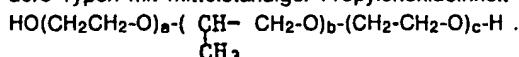
Als gesättigte und/oder ungesättigte Fettalkohole kommen für a) Dodecanol, Palmitylalkohol, Stearylalkohol, Oleylalkohol oder Talgfettalkohole, vorzugsweise Hexanol, 2-Aethylhexanol und Decanol in Betracht.

Als Alkylphenole für b) sind Butylphenol, Hexylphenol, vor allem jedoch Isooctylphenol, p-tert.-Octylphenol, Nonylphenol und Dodecylphenol zu nennen.

Als Fettamin für c) kommt z.B. neben Stearylamin und Palmitylamin vor allem Oleylamin in Betracht.

Für d) sind als gesättigte und/oder ungesättigte Fettsäuren z.B. Palmitinsäure, vor allem Stearinsäure und Oelsäure zu nennen.

Wegen ihrer guten Dispergierwirkung und der ausgezeichneten Verträglichkeit mit synthetischen Verdickern werden bevorzugt Aethylenoxid/Propylenoxid-Blockpolymerisate verwendet und zwar insbesondere Typen mit mittelständiger Propylenoxideinheit der folgenden Formel



Die Summe der Indices a und c ist eine ganze Zahl zwischen 200 und 400 und der Index b steht für eine Zahl zwischen 20 und 100. Es handelt sich somit um Polymere mit einem Molekulargewicht zwischen 9,000 und 23.500. Entsprechende Dispergatoren sind im Handel erhältlich. 60

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

0 225 287

Desweiteren können auch Mischungen von Dispergatoren eingesetzt werden, die insbesondere neben einem nichtionischen Dispergator noch zusätzlich amphotere, anionische oder kationische Dispergatoren enthalten. In allen Fällen ist darauf zu achten, dass die Menge an Elektrolyt nicht zu einer Störung des gewünschten Verdickungseffekts führt.

5 Bei den anionischen Dispergatoren haben sich insbesondere Kondensationsprodukte von aromatischen Sulfonsäuren mit Formaldehyd, wie Kondensationsprodukte aus Formaldehyd und Naphthalinsulfonsäuren oder aus Formaldehyd, Naphthalinsulfonsäure und Benzolsulfonsäure, oder ein Kondensationsprodukt aus Rohkresol, Formaldehyd und Naphthalinsulfonsäure als wirksam erwiesen. Weiterhin kommen vor allem Ligninsulfonate in Betracht, z.B. solche, die nach dem Sulfit- oder Kraft-Verfahren gewonnen werden.

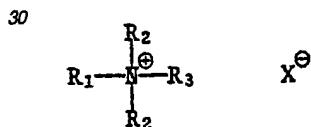
10 Vorzugsweise handelt es sich um Produkte, die z.T. hydrolysiert, oxidiert oder desulfoniert und nach bekannten Verfahren fraktioniert werden, z.B. nach dem Molekulargewicht oder nach dem Sulfonierungsgrad. Auch Mischungen aus Sulfit- und Kraftligninsulfonaten sind gut wirksam. Besonders geeignet sind Ligninsulfonate mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht zwischen 1000 und 80.000, einem Gehalt an aktivem Ligninsulfonat von mindestens 80 % und vorzugsweise mit niedrigem Gehalt an mehrwertigen

15 Kationen. Der Sulfonierungsgrad kann in weiten Grenzen variieren. Das Verhältnis von Kohlenstoff zu organisch gebundenem Schwefel liegt beispielsweise zwischen 9:1 bis 55:1. Bevorzugt sind Produkte mit niedrigem Sulfonierungsgrad. Ferner gehören zu den bevorzugten anionischen Dispergatoren Dialkylsulfosuccinate, deren Alkylgruppen verzweigt oder unverzweigt sind und je 3 bis 10 Kohlenstoffatome aufweisen, wie z.B. Di-propylsulfosuccinat, Di-isobutylsulfosuccinat, Di-amylsulfosuccinat, Bis-(2-äthylhexyl)-sulfosuccinat oder Di-octylsulfosuccinat.

20 Desweiteren sind sulfatierte oder sulfonierte Fettsäuren oder Fettsäureester von Fettsäuren mit 10 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 Kohlenstoffatomen, wie z.B. sulfatierte Oelsäure, Elaidinsäure oder Ricinolsäure bzw. deren niedrige Alkylester, z.B. Aethyl-, Propyl- oder Butylester genannt. Sehr gut geeignet sind auch die entsprechenden sulfatierten oder sulfonierten Oele, wie z.B. Olivenöl, Ruböl und vor allem Ricinusöl.

25 Normalerweise liegen die anionischen Dispergiermittel in Form ihrer Alkalilsalze, ihrer Ammoniumsalze oder ihrer wasserlöslichen Aminsalze vor. Man verwendet zweckmässigerweise elektrolytarme Qualitäten.

Von den kationischen Dispergatoren kommen zum Beispiel höhere Alkylreste aufweisende quaternäre Ammoniumverbindungen der Formel



35 in Frage, wobei die Substituenten R₁ bis R₃ und das Symbol X[⊖] die folgende Bedeutung haben:
 R₁ ein gesättigter und/oder ungesättigter Alkylrest mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen;
 R₂ unabhängig voneinander jeweils ein Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder eine Polyalkylenoxidkette mit 3 mit 30 Aethylenoxid- und/oder Propylenoxideinheiten oder Aethylenoxid- und Styroloxideinheiten;

40 R₃ ein gegebenenfalls durch eine Hydroxy-, Methoxy- oder Aethoxygruppe oder durch einen Carbamoyl- oder Phenylrest substituierter Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen;
 X[⊖] das Anion einer organischen oder anorganischen Säure, wie z.B. Chlorid, Bromid, Sulfat oder Methosulfat.
 Derartige Verbindungen sind bekannt oder nach bekannten Verfahren zugänglich, beispielsweise durch Umsetzen eines Fettamins oder einer Mischung von Fettaminen, wie beispielsweise Kokosfettamin mit Aethylenoxid und/oder Propylenoxid und anschliessendes Quaternieren des so erhaltenen Alkoxylates z.B. mit Dimethylsulfat (siehe z.B. H. Stache, Tensid-Taschenbuch; Carl Hanser Verlag 1981).
 Als quaternäre Fettaminalkoyle: sind beispielsweise die folgenden genannt:
 Mit Chloracetamid quaterniertes Anlagerungsprodukt von 8 Mol Aethylenoxid an 1 Mol Talfettamin;
 mit Dimethylsulfat quaterniertes Anlagerungsprodukt von 30 Mol Aethylenoxid an 1 Mol eines C₁₈-C₂₂-Fettamins;

50 mit Dimethylsulfat quaterniertes Anlagerungsprodukt von 30 Mol Aethylenoxid an 1 Mol Laurylamin;
 mit Dimethylsulfat quaterniertes Anlagerungsprodukt von 15 Mol Aethylenoxid an 1 Mol Laurylamin;
 mit Dimethylsulfat quaterniertes Anlagerungsprodukt von 15 Mol Aethylenoxid an 1 Mol Stearylamin;
 mit Dimethylsulfat quaterniertes Anlagerungsprodukt von 1 Mol Styroloxid und 30 Mol Aethylenoxid an 1 Mol Stearylamin;
 mit Dimethylsulfat quaterniertes Anlagerungsprodukt von 6 Mol Propylenoxid und 30 Mol Aethylenoxid an 1 Mol Caprylamin;
 mit Dimethylsulfat quaterniertes Anlagerungsprodukt von 1 Mol Styroloxid und 20 Mol Aethylenoxid an 1 Mol Stearylamin;

60 Neben den rein anionischen bzw. kationischen Dispergatoren kommen auch amphotere Dispergatoren in Betracht. Beispielhaft genannt sind die folgenden Verbindungen:
 Ammoniumsalz des sauren Monoschwefelsäureesters des Anlagerungsproduktes von 2,5 Mol Aethylenoxid an 1 Mol Talfettamin;
 Ammoniumsalz des sauren Monoschwefelsäureesters des Anlagerungsproduktes von 4 Mol Aethylenoxid an 1 Mol Talfettamin;

0 225 287

Ammoniumsalz des sauren Monoschwefelsäureesters des Anlagerungsproduktes von 6 Mol Aethylenoxid an 1 Mol Talgfettamin,
 Ammoniumsalz des sauren Monoschwefelsäureesters des Anlagerungsproduktes von 8 Mol Aethylenoxid an 1 Mol Talgfettamin;
 mit Chloracetamid quaterniertes Ammoniumsalz des amphoteren Schwefelsäureesters des Anlagerungsproduktes von 8 Mol Aethylenoxid an 1 Mol Talgfettamin;
 mit Dimethylsulfat quaternisiertes Ammoniumsalz des amphoteren Schwefelsäureesters des Anlagerungsproduktes von 30 Mol Aethylenoxid an 1 Mol eines C₁₈-C₂₂-Fettamins.

Als wirksam erweisen sich ferner Dispergatoren aus der Gruppe der Aminoxide. Derartige Verbindungen zeigen je nach pH des Färbebades nichtionischen (neutrale bis basische Flotte) bzw. kationischen (saure Flotte) Charakter. In Frage kommen beispielsweise

N-Dodecyl-N,N-dimethylaminoxid
 N-Myristyl-N,N-dimethylaminoxid
 N-Dodecyl-N,N-di-2-hydroxyethylaminoxid
 N-Hexadecyl-N,N-di-2-hydroxyethylaminoxid
 N-Hexadecyl-N,N-dimethylaminoxid
 N-Oleyl-N,N-di-2-hydroxyethylaminoxid
 N-Stearyl-N,N-di-2-hydroxyethylaminoxid
 N-Kokosfettsäureamidopropyl-N,N-dimethylaminoxid
 N-Talgfettsäureamidopropyl-N,N-dimethylaminoxid.

Ferner können in die Präparate noch weitere Zusätze, wie hydrotrope Mittel, z.B. Harnstoff oder auch Antimikrobiika, z.B. Chloracetamid, Fungicide, Antischaummittel oder Sequestrierungsmittel, ferner den pH-Wert regulierende Zusätze enthalten.

Die Präparate weisen bevorzugt die folgende Zusammensetzung auf:

- 10 bis 60 Gew.-%, insbesondere 20 bis 50 Gew.-% Feststoff, vorzugsweise salzärmer Farbstoff der beispielsweise mit Hilfe eines Membrantrennverfahrens entsalzt wurde (DE-A-32 35 747),
 - 0,5 bis 25 Gew.-%, insbesondere 2 bis 15 Gew.-% Dispergator oder Dispergatorgemisch,
 - 0,001 bis 5 Gew.-% insbesondere 0,01; bis 1 Gew.-% synthetisches Verdickungsmittel,
 - 5 bis 20 Gew.-% Feuchthaltemittel,
 - 20 bis 70 Gew.-% Wasser,
 sowie gegebenenfalls
 - 0,1 bis 5 Gew.-% Antischaummittel, hydrotrope Mittel, Sequestrierungsmittel und/oder zum pH-Wert und damit zur Viskositätseinstellung eine Carbonsäure, z.B. Essigsäure, oder ein Alkalimetallhydroxid, z.B. Natronlauge oder Ammoniak.

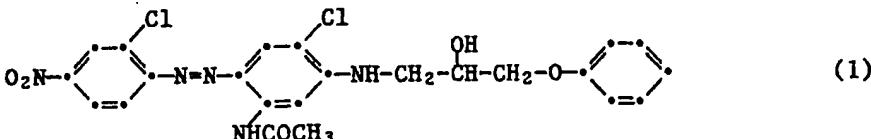
Eine besonders bevorzugte Zusammensetzung enthält an Stelle der oben genannten Inhaltsstoffe 0,5 bis 15 Gew.-%, insbesondere 2 bis 10 Gew.-% nichtionischen Dispergator, 0,1 bis 10 Gew.-%, insbesondere 0,5 bis 3 Gew.-%, anionischen Dispergator und die oben beschriebenen Zusätze.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist das Verfahren zur Herstellung der Präparate, danach wird zweckmässigerweise der Feststoff, falls er nicht direkt in feindisperser Form anfällt, im Anschluss an die Synthese in Gegenwart eines nichtionischen, amphoteren, kationischen oder anionischen Dispergators oder eines Dispergatorgemisches einer Mahlbehandlung unterworfen. Die Mahlung erfolgt beispielsweise mit einer Rührwerks-Kugelmühle, Sandmühle oder Stiftscheibenmühle. Vor der Mahlung und/oder im Anschluss daran wird der Feststoff vorteilhaft mit Hilfe eines Membrantrennverfahrens von anorganischen Salzen und niedermolekularen Nebenprodukten befreit und bei Farbstoffen gegebenenfalls durch Aufkonzentrieren die erforderliche Farbstärke eingestellt. Anschliessend werden dann gegebenenfalls eines oder mehrere der vorstehend genannten Hilfsmittel zugegeben. Das Verdickungsmittel kann vor oder nach der Mahlung eingearbeitet werden, wobei man den Verdicker im allgemeinen in Form einer homogenen wässrigen Lösung zusetzt. Natürlich kann man auch von handelsfertigen Flüssigformulierungen ausgehen, wie sie beispielsweise in der DE-B-28 50 482 beschrieben sind und diese lediglich mit der erforderlichen Menge an Verdickungsmittel versetzen.

Die folgenden Beispiele dienen der Erläuterung der Erfindung; Teile bedeuten Gewichtsteile und Prozente Gewichtsprozente.

Beispiel 1:

100 Teile Farbstoffpräparat der folgenden Zusammensetzung:
 31,6 Teile Dispersionsfarbstoff mit der Formel



1,6 Teile Oxyligninsulfonat mit einem Kohlenstoff/Schwefelverhältnis von ~33:1,
 4,1 Teile Aethylenoxid/Propylenoxid-Blockpolymer mit einem Molgewicht von ca. 16.000,

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

0 225 287

17,1 Teile Propylenglykol,
1,5 Teile Antimikrobikum und

44,1 Teile Wasser,

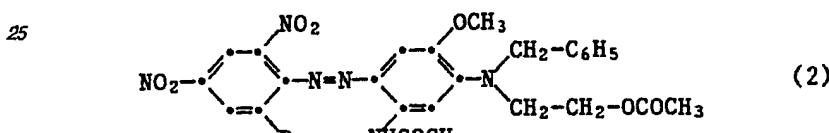
werden mit 0,3 Teilen Polyacrylsäure mit einem Molgewicht von ca. $1 \cdot 10^6$ in einem Rührkessel mit Ankerrührer 5 homogen vermischt. Die Polyacrylsäure wird in Form einer 1,5%igen wässrigen Lösung zugesetzt, dadurch steigt die Viskosität von anfangs 140 mPa.s auf 1300 mPa.s. Nach Lagern bzw. Zentrifugieren als Zeitraffertest bleibt die so verdickte Flüssigform einwandfrei homogen. Es bildet sich weder ein Sediment, noch treten Farbdifferenzen im Gefäß auf (Probeentnahme an der Oberfläche und vom Boden).

Kurz vor Gebrauch des Präparats röhrt man 2,5 Teile Naphthalinsulfonsäure-Formaldehydkondensat-Na-10 Salz mit einem Gehalt von etwa 25 % an Natriumsulfat ein. Nach wenigen Minuten erhält man eine homogene flüssige Form, die mit 150 mPa.s praktisch die ursprüngliche Viskosität des unverdickten Präparats aufweist. Das Präparat ist gut dosierbar und kann z.B. direkt in ein Färbebad gegeben werden.

Beispiel 2: 50 Teile des verflüssigten Farbstoffpräparates gemäß Beispiel 1 werden in 1000 Teilen Wasser 15 dispersiert. Mit dieser Flotte klotzt man ein Polyester/Baumwoll-Gewebe mit einer Flottenaufnahme von 70 %, unterwirft das Gewebe anschließend einer Zwischentrocknung und thermosoliert dann bei 210°C; man erhält so eine egale sprickelfreie rote Färbung.

Beispiel 3: Verdickt man die gleiche Zusammensetzung wie in Beispiel 1 mit 0,43 Teilen Polyacrylsäure mit einem Molgewicht von ca. $7,5 \cdot 10^5$ und stellt mit Triäthanolamin auf pH 7,3, steigt die Viskosität von 150 mPa.s auf 3000 mPa.s an.

20 Beispiel 4:
60 g der dispersorarmen Formulierung
33,4 % Dispersionsfarbstoff der Formel



30 R = H 25 % R = Cl 75 %

35 1,3 % Oxyligninsulfonat

3,3 % Blockpolymere

20,0 % Feuchthalter (1,2-Propylenglycol)

42,0 % Wasser

und

11,5 g Polyacrylsäure Lösung 3 % mit einem Molgewicht von $7,5 \cdot 10^5$

40 11,5 g Wasser werden mit NaOH-Lösung auf pH 7,1 gebracht.

Die Viskosität der dispersorarmen Formulierung steigt von 20 mPa.s auf 1000 mPa.s an. Die Teilchenverteilung liegt zwischen 0,1-5 µm. Verwendet man als Alkali Triäthanolamin und stellt den pH auf 7,5, erhält man 1460 mPa.s.

45 Lagert man die Dispersion einige Monate, tritt praktisch kein Sedimentieren ein. Die verdickte Flüssigform bleibt homogen.

Röhrt man nun 2 % Na-Naphthalinsulfonat-Kondensationsprodukt bezogen auf die Flüssigform ein, kehrt die Viskosität wieder in den Startbereich zurück.

Beispiel 5: 100 Teile des verflüssigten Farbstoffpräparates gemäß Beispiel 4 werden in 900 Teilen Wasser 50 dispersiert. Mit dieser Flotte klotzt man ein Polyester/Cellulose-Gewebe mit einer Flottenaufnahme von 70 %, unterwirft das Gewebe anschließend einer Zwischentrocknung und thermosoliert dann bei 210°C. Man erhält eine egale, sprickelfreie marineblaue Färbung.

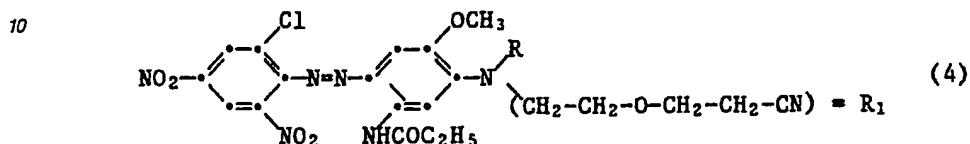
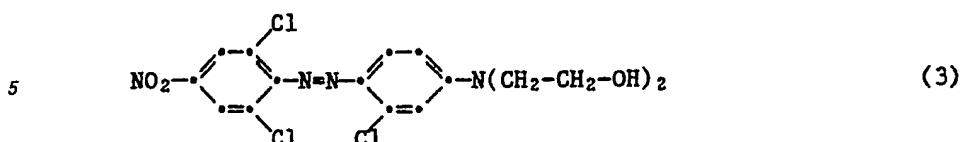
Beispiele 6-8: Die hohe Leistungsfähigkeit des vorgeschlagenen Verdickersystems wird sichtbar an ungemahlenen, groben Dispersionen (Rohkonzentrate) mit einer Teilchenverteilung zwischen 1 und 50 µm, die aus Synthesesuspensionen durch Membranprozesse aufkonzentriert wurden. Nachfolgende Tabelle stellt dies dar:

0 225 287

Tabelle

Rohkonzentrat	Verdicker Polyacrylsäure: PAS Polysaccharid: PS	pH mit Triäthanolamin (TEA)	Viskosität (mPa.s)	
			ohne Verflüssiger	mit Verflüssiger
(6) 37 % Dispersionsfarbstoff der Formel (3)	0,35 % PAS	7,3	1900	100
	0,24 % PS	7,5	1100	1080
(7) 27 % Dispersionsfarbstoff der Formel (4)	0,3 % PAS	7,3	850	50
	0,2 % PS	7,5	960	920
(8) 41 % Dispersionsfarbstoff der Formel (2)	0,35 % PAS	7,1	1300	80
	4 % Na-Ligninsulfonat			

0 225 287

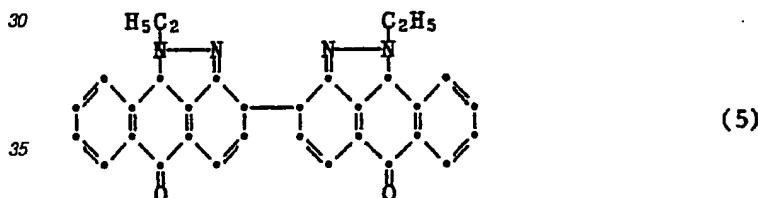


15 $R = H \ 60\% \quad R = R_1 \ 40\%$

20 Es wurden ein elektrolyttempfindlicher Verdicker auf Basis Polyacrylsäure mit einem elektrolyt-unempfindlichen Verdicker auf Basis eines Polysaccharides verglichen. Als Verflüssiger diente wieder das Kondensationsprodukt von Na-Naphthalinsulfonat (20% auf Suspension).

25 Im Gegensatz zu dem PAS-Typ lässt sich die PS-verdickte Dispersion nicht mehr verflüssigen. Trotz der sehr groben Dispersion trat nach mehrwöchigem Lagern kein Sediment auf. Die unverdickte Suspension dagegen hatte sich völlig in 2 Phasen getrennt, wobei der Bodensatz den gesamten Feststoff als harte Schicht enthielt. Nach der Verflüssigung der PAS-Suspension liess sich diese dagegen leicht weiterverarbeiten.

Beispiel 9:
15 Teile des roten Küpenfarbstoffes mit der Formel



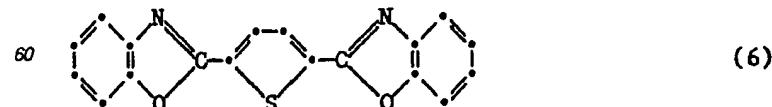
35 3 Teile eines Triäthanolaminligninsulfonates
40 2 Teile eines nichtionogenen Blockpolymeren
10 Teile Aethylenglycol
0,17 Teile einer Polyacrylsäure, MG $4 \cdot 10^6$ als Verdicker
69,83 Teile H₂O

werden in einer Attritormühle vermahlen, bis die Teilchengröße des Farbstoffes im Bereich von 0,1-5 µm liegt.
45 Nach Ausladen aus der Mühle beträgt die Viskosität der flüssigen Formulierung 1400 mPa.s, gemessen mit einem Brookfield-Viskosimeter bei 30 Upm, 20°C.

Die gleiche Formulierung ohne den Verdicker erreicht eine Viskosität von 290 mPa.s. Im Gegensatz zu der verdickten Form sedimentieren die groben Teilchen bei der Lagerung, so dass erhebliche Farbstärkedifferenzen im vertikalen Profil auftreten.

50 Die verdickte, homogen gebliebene Flüssigform kann nach beliebig langer Lagerung durch einfaches Eindrücken von 1% Na-Naphthalinsulfonat-Kondensationsprodukt auf 310 mPa.s verflüssigt werden. Die Verwendung in der Färberel ist damit auch bei Einsatz einer automatischen Dosierung gewährleistet.

Beispiel 10:
55 100 Teile der flüssigen Formulierung eines optischen Aufhellers der folgenden Zusammensetzung:
20 Teile opt. Aufheller mit der Formel



65 3 Teile eines nichtionogenen Dispergators, wie z.B. Nonylphenoläthoxylat (HLB 15-18) oder eines entsprechenden Blockpolymeren, sowie

0 225 287

67 Teile Wasser werden in einer Attritormühle vermahlen, bis die Teilchengröße zwischen 0,1 und 10 μm liegt. Anschliessend mischt man

10 Teile einer 2%igen Stammlösung einer Polyacrylsäure mit einem Molgewicht von 750000 in einem Becherglas mit Rührer zu, bis die Dispersion homogen ist. Hierdurch steigt die Viskosität von 70 mPa.s auf 1100 mPa.s.

5

Beim mehrmonatigen Lagern der so verdickten Flüssigform tritt kein unerwünschtes Sedimentieren auf. Die Aktivsubstanz bleibt vertikal in homogener Verteilung.

Kurz vor Gebrauch des Präparates röhrt man 0,5 Teile NaCl ein. Es entsteht eine homogene, gut giess- und pumpbare Form mit der ursprünglichen Viskosität des unverdickten Präparates.

10

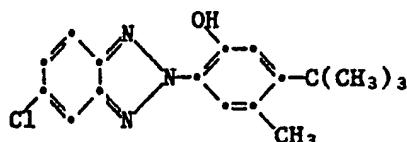
Setzt man in obigem Beispiel 52 statt 67 Teile H₂O ein und 25 statt 10 Teile der 2%igen Stammlösung der Polyacrylsäure, so erhält man eine Flüssigform des optischen Aufhellers mit einer Viskosität von 2200 mPa.s. Mit 2 % NaCl kehrt die Viskosität auf 65 mPa.s zurück.

Beispiel 11:

100 Teile der Flüssigform eines UV-Absorbers stellt man folgendermassen her:

15

35 Teile des Absorbers der Formel



(7)

20

2 Teile eines Alkylphenoläthoxylates oder

entsprechenden Blockpolymeres mit HLB-Wert um 18, sowie 58 Teile Wasser

25

werden in einer Korundscheibenmühle gemahlen bis die Teilchengrößen zwischen 1-20 μm liegt.

Bei der resultierenden Viskosität von 100 mPa.s neigen die grösseren Teilchen zum Sedimentieren beim Lagern. Aus diesem Grund fügt man anschliessend

5 Teile einer 1%igen Stammlösung einer Polyacrylsäure mit einem Molgewicht von $4 \cdot 10^6$ in einem Becherglas unter Röhren zu, bis der Verdicker homogen verteilt ist. Hierdurch steigt die Viskosität auf 2000 mPa.s an.

30

Bei mehrmonatigem Lagern tritt kein unerwünschtes Absetzen der Aktivsubstanz auf. Die Dispersion bleibt homogen. Sie lässt sich leicht kurz vor dem Verbrauch mit 0,5 Teilen Naphthalinsulfonsäure-Formaldehydkondensat-Na-Salz, welches einige Minuten eingerührt wird, verflüssigen. Die so erreichte ursprüngliche Viskosität garantiert gute Dosierbarkeit für die Verwendung im Färbebad.

35

Patentansprüche

1. Lagerstabile wässrige Präparate von in Wasser unlöslichen bis schwerlöslichen Feststoffen, dadurch gekennzeichnet, dass diese neben einem Dispergator ein elektrolytempfindliches Verdickungsmittel enthalten.

40

2. Präparate gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Teilchengröße der Feststoffe unter 50 μm liegt.

45

3. Präparate gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass diese als Feststoffe Farbstoffe, UV-Absorber, Textil- und Papierhilfsmittel, Schädlingsbekämpfungsmittel, Photochemikalien, Lederchemikalien, Kunststoffe oder Kunststoffadditive in reiner oder auch verschmittelter Form enthalten.

4. Lagerstabile wässrige Präparate von in Wasser unlöslichen bis schwerlöslichen Farbstoffen einer Teilchengröße < 10 μm , dadurch gekennzeichnet, dass diese neben einem nichtionischen Dispergator ein elektrolytempfindliches synthetisches Verdickungsmittel enthalten.

50

5. Präparate gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass diese eine Viskosität von 200 bis $1 \cdot 10^6$ mPa.s, insbesondere 500 bis $1 \cdot 10^4$ mPa.s, aufweisen.

6. Präparate gemäss Anspruch 1 und 4, dadurch gekennzeichnet, dass diese eine Viskosität von $1 \cdot 10^3$ bis $1 \cdot 10^8$ mPa.s, insbesondere $1 \cdot 10^3$ bis $1 \cdot 10^4$ mPa.s, aufweisen.

55

7. Präparate gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass diese als Verdicker eine Polyacrylsäure mit einem Molgewicht von $1 \cdot 10^5$ bis $1 \cdot 10^7$, ein Polyacrylamid, Polymethacrylamid oder ein Homo- oder Copolymerisat aus Acrylamid und Methacrylamid oder Acrylsäure mit einem Molgewicht von $1 \cdot 10^5$ bis $1 \cdot 10^7$ oder ein Copolymerisat aus Maleinsäureanhydrid und Aethylen mit einem Molgewicht von $1 \cdot 10^3$ bis $1 \cdot 10^7$ oder ein Gemisch dieser Verdickungsmittel enthalten.

8. Präparate gemäss Anspruch 1 und 4, dadurch gekennzeichnet, dass diese als synthetischen Verdicker eine Polyacrylsäure mit einem Molgewicht von $5 \cdot 10^5$ bis $6 \cdot 10^6$, ein Polyacrylamid, Polymethacrylamid oder ein Homo- oder Copolymerisat aus Acrylamid und Methacrylamid oder Acrylsäure mit einem Molgewicht von $1 \cdot 10^6$ bis $4 \cdot 10^6$ oder ein Copolymerisat aus Maleinsäureanhydrid und Aethylen mit einem Molgewicht von $8 \cdot 10^3$ bis $1 \cdot 10^6$ oder ein Gemisch dieser Verdickungsmittel enthalten.

65

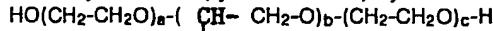
0 225 287

9. Präparate gemäss den Ansprüchen 7 und 8, dadurch gekennzeichnet, dass diese als Verdicker eine Polyacrylsäure mit einem Molgewicht von $8 \cdot 10^5$ bis $1 \cdot 10^6$ enthalten.

10. Präparate gemäss den Ansprüchen 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass diese, bezogen auf das Präparat, 0,01 bis 10 Gew.-%, insbesondere 0,1 bis 5 Gew.-% Verdickungsmittel enthalten.

5 11. Präparate gemäss den Ansprüchen 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass diese nichtionische, amphotere, kationische oder anionische Dispergatoren oder Dispergatorgemische enthalten.

12. Präparate gemäss Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass diese als nichtionischen Dispergator ein Aethylenoxid/Propylenoxid-Blockpolymer der Formel



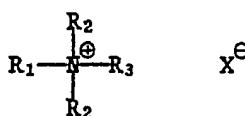
10 CH_3

enthalten, worin die Summe der Indices a und c eine Zahl zwischen 200 und 400 und b eine Zahl zwischen 20 und 100 bedeutet.

13. Präparate gemäss Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass diese als anionischen Dispergator Kondensationsprodukte von aromatischen Sulfonsäuren mit Formaldehyd, wie Kondensationsprodukte

15 aus Formaldehyd und Naphthalinsulfonsäuren oder aus Formaldehyd, Naphthalinsulfonsäure und Benzolsulfonsäure, oder ein Kondensationsprodukt aus Rohkresol, Formaldehyd und Naphthalinsulfonsäure enthalten.

14. Präparate gemäss Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass diese als kationischen Dispergator höhere Alkylreste aufweisende quaternäre Ammoniumverbindungen der Formel



25

enthalten, wobei die Substituenten R_1 bis R_3 und das Symbol X^{\ominus} die folgende Bedeutung haben:

R_1 ein gesättigter und/oder ungesättigter Alkylrest mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen;

30 R_2 unabhängig voneinander jeweils ein Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder eine Polyalkylenoxidkette mit 3 bis 30 Aethylenoxid- und/oder Propylenoxideinheiten oder Aethylenoxid- und Styroxideinheiten;

R_3 ein gegebenenfalls durch eine Hydroxy-, Methoxy- oder Aethoxygruppe oder durch einen Carbamoyl- oder Phenylrest substituierter Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen;

35 X^{\ominus} das Anion einer organischen oder anorganischen Säure, wie z.B. Chlorid, Bromid, Sulfat oder Methosulfat.

15. Präparate gemäss den Ansprüchen 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass diese als weitere Zusätze Feuchthaltemittel, hydrotrope Mittel, Antimikrobiika, Fungicide, Antischaummittel, Sequestrierungsmittel und/oder den pH-Wert regulierende Zusätze enthalten.

40 16. Präparate gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass diese 10 bis 60 Gew.-%, insbesondere 20 bis 50 Gew.-% Feststoff, 0,5 bis 25 Gew.-%, insbesondere 2 bis 15 Gew.-% Dispergator oder Dispergatorgemisch, 0,001 bis 5 Gew.-%, insbesondere 0,01 bis 1 Gew.-% synthetisches Verdickungsmittel, 5 bis 20 Gew.-% Feuchthaltemittel und 20 bis 70 Gew.-% Wasser enthalten.

45 17. Präparate gemäss Anspruch 1 und 4, dadurch gekennzeichnet, dass diese 10 bis 60 Gew.-%, insbesondere 20 bis 50 Gew.-% Farbstoff, 0,5 bis 15 Gew.-%, insbesondere 2 bis 10 Gew.-% nichtionischen Dispergator, 0,1 bis 5 Gew.-%, insbesondere 0,5 bis 3 Gew.-% anionischen Dispergator, 0,001 bis 5 Gew.-%, insbesondere 0,01 bis 1 Gew.-% synthetisches Verdickungsmittel, 5 bis 20 Gew.-% Feuchthaltemittel und 20 bis 70 Gew.-% Wasser enthalten.

50 18. Präparate gemäss den Ansprüchen 16 und 17, dadurch gekennzeichnet, dass diese als weitere Zusätze in einer Gasamtkonzentration von 0,1 bis 5 Gew.-% Antischaummittel, hydrotrope Mittel, Antimikrobiika, Sequestrierungsmittel und/oder zur pH-Wert/Viskositätseinstellung eine Carbonsäure bzw. ein Alkalimetallhydroxid oder Ammoniak enthalten.

55 19. Verfahren zur Herstellung der Präparate gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man einen in Wasser unlöslichen bis schwerlöslichen Feststoff in Gegenwart eines nichtionischen, amphoteren, kationischen oder anionischen Dispergators, oder eines Dispergatorgemisches in eine feinteilige Form überführt und mit einem elektrolytempfindlichen Verdickungsmittel und gegebenenfalls in Feststoffpräparaten üblicherweise enthaltenen Komponenten vermischt, oder indem man in eine feinteilige, Dispergator, sowie gegebenenfalls übliche Zusätze enthaltende Feststoffpräparation ein elektrolytempfindliches Verdickungsmittel einarbeitet.

60 20. Verfahren zur Herstellung der Präparate gemäss Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass man einen in Wasser unlöslichen bis schwerlöslichen Farbstoff in Gegenwart eines nichtionischen Dispergators in eine feinteilige Form überführt und mit einem elektrolytempfindlichen Verdickungsmittel und gegebenenfalls in Farbstoffpräparaten üblicherweise enthaltenen Komponenten vermischt, oder indem man in eine feinteilige, nichtionischen Dispergator, sowie gegebenenfalls übliche Zusätze enthaltende Farbstoffpräparation ein elektrolytempfindliches Verdickungsmittel einarbeitet.

65 21. Verwendung der Präparate gemäss Anspruch 1 nach deren Verflüssigung durch Elektrolytzugabe

0 225 287

zum Behandeln von Materialien.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65



Eur päisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 86 81 0528

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betreff Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 4)
X	DE-A-2 628 445 (BAYER) * Seite 2, erster Absatz; Seite 3, Zeilen 8-27; Seite 4, Zeilen 1-11; Beispiele *	1-4, 7, 10	C 09 B 67/46 D 06 L 3/12 B 01 F 3/12 C 09 B 67/22 C 09 B 67/38
A	GB-A-2 004 922 (ROHNER) * Zusammenfassung *	1, 10	
A	US-A-3 067 053 (F.R. TARANTINO) * Spalte 2, Zeilen 8-13; Spalte 3, Zeilen 20-61 *	1	
A	FR-A-2 323 435 (ICI) * Seite 1, Zeile 13 - Seite 2, Zeile 10 *	1	
A	FR-A-2 388 029 (CIBA-GEIGY)		RECHERCHIERTE SACHGEBiete (Int. Cl. 4)
A	CH-A- 638 239 (CIBA-GEIGY)		C 09 B D 06 L B 01 F
A	EP-A-0 007 604 (CIBA-GEIGY)		

Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort DEN HAAG	Abschlußdatum der Recherche 03-03-1987	Prüfer DAUKSCH H.J.	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze		E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	